

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-047046

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

(51)Int.Cl.

G02B 6/13

G02B 3/00

G02B 6/00

G02B 6/12

(21)Application number : 10-218382

(71)Applicant : WATANABE TOSHIYUKI

MIYATA SEIZO

TORI CHEMICAL KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 31.07.1998

(72)Inventor : WATANABE TOSHIYUKI

YANA DENSHIN

MACHIDA HIDEAKI

KISO KOICHI

KADA TAKESHI

MIYATA SEIZO

OBARA JUNJI

(54) MANUFACTURE OF REFRACTIVE INDEX DISTRIBUTION TYPE OPTICAL FORMED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a refractive index distribution type optical formed body for optionally controlling a refractive index in a minute area and coping with even the optical formed body larger than usual.

SOLUTION: This manufacturing method comprises irradiating the optical formed body with a laser beam, inducing a photochemical reaction by non-resonant multiphoton excitation onto an irradiated area and changing a refractive index. By continuously or discontinuously changing an irradiation time or/and light intensity according to a position to be irradiated, various GRIN lenses, an optical diffraction grating, an optical integrated circuit, etc., in addition to a GI type optical fiber are manufactured. By this method to irradiate the beam of a wavelength region unabsorbed by the optical formed body compared with refractive index control by usual photochemical reaction, the attenuation of the beam by the absorption is eliminated. Thus, this method is applied to manufacture a large-sized refractive index type lens, etc., also.

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	サーチコード <sup>1</sup> (参考)
G 0 2 B 6/13		G 0 2 B 6/12	M 2 H 0 4 7
3/00		3/00	A 2 H 0 5 0
			B
6/00	3 6 6	6/00	3 6 6
6/12		6/12	N
		審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 17 頁)	
(21) 出願番号	特願平10-218362	(71) 出願人 598102993	
		渡邊 敏行	
(22) 出願日	平成10年7月31日 (1998.7.31)	神奈川県相模原市黒が丘1-1-12-801	
特許法第30条第1項適用申請有り 平成10年5月12日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集47巻3号」に発表		(71) 出願人 595083903	宮田 清蔵
		(71) 出願人 591006003	東京都保谷市下保谷3丁目18番26号
		(71) 出願人 591006003	株式会社トリケミカル研究所
		(72) 発明者 渡邊敏行	山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217
		(74) 代理人 100081271	弁理士 吉田 芳春
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 屈折率分布型光学成形体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 微細な領域で屈折率を任意に制御でき、従来と比較して大きい光学成形体にも対応できる屈折率分布型光学成形体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 光学成形体にレーザー光を照射し、照射した領域に非共鳴多光子励起による光化学反応を誘起することにより屈折率を変化させる方法からなる。照射する位置によって照射時間もしくは、及び光強度を連続的、もしくは不連続的に変化させることにより、G I 型光ファイバーをはじめ、各種GRINレンズ、光回折格子、光集積回路などを作製することができる。この方法は従来の光化学反応による屈折率制御と比較して、光学成形体に吸収のない波長域の光を照射するため、吸収による光の減衰がない。したがって大口径の屈折率分布型レンズ等にも応用することができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光学成形体にレーザー光を照射して非共鳴多光子励起による光化学反応を誘起することにより屈折率を制御することを特徴とする屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 2】 レーザー光は、1 光子励起による光化学反応を誘起するときの波長に対して 1.2 ～ 6 倍の波長とすることを特徴とする請求項 1 記載の屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 3】 非共鳴多光子励起による光化学反応は非共鳴 2 光子励起による光化学反応であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 4】 光学成形体は、非共鳴多光子励起による光化学反応を誘起し得る物質又はこの物質を含有する材料からなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 5】 光学成形体は、非共鳴多光子励起による光化学反応を誘起し得る物質をポリマーもしくはオリゴマーの主鎖もしくは／及び側鎖に有する材料からなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 6】 光学成形体は、非共鳴多光子励起による光化学反応を誘起し得る物質をポリマーもしくはオリゴマーに分散させた材料からなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 7】 非共鳴多光子励起による光化学反応を誘起し得る物質は、ニトロ誘導体、桂皮酸誘導体、スチレン誘導体、2,5-ジサブチルピラジン誘導体、アントラキノン誘導体、ビフェニル誘導体、ノルボルナジエン誘導体、アゾ化合物、ジアゾ化合物、オレフィン誘導体から選ばれる一つもしくはそれらの組み合わせであることを特徴とする請求項 4 ～ 6 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 8】 レーザー光は、単一のレーザーを用いて照射することを特徴とする請求項 1 ～ 7 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 9】 レーザー光は、複数のレーザーを用いて、同一方向に、または交差させて照射することを特徴とする請求項 1 ～ 7 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 10】 複数のレーザーは同一波長もしくは異なる波長を有し、同時にしくは逐次に照射することを特徴とする請求項 9 記載の屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 11】 光学成形体をロッド状に成形し、これを中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光の焦点位置を、ロッドの半径方向に沿って移動させるとともに、焦点位置によって照射時間を連続的に変化させるこ

2

とを特徴とする請求項 1 ～ 10 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 12】 レーザーの集束光の焦点位置をロッドの長手方向に移動させることを特徴とする請求項 11 記載の屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 13】 光学成形体をロッド状に成形し、これを中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光の焦点を、ロッドの円周面上に位置させロッドの長手方向に移動させることを特徴とする請求項 1 ～ 10 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 14】 光学成形体をロッド状に成形し、これを中心軸に沿って回転させながら、レーザーの平行光をロッドの中心軸に平行に照射するとともに半径方向に移動させ、照射位置によって照射時間を連続的に変化させることを特徴とする請求項 1 ～ 10 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 15】 請求項 11 ～ 14 記載の屈折率分布型光学成形体を長手方向に延伸することを特徴とする屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 16】 光学成形体をファイバー状に成形し、これを中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光の焦点位置を、ファイバーの半径方向に沿って移動させるとともに、焦点位置によって照射時間を連続的に変化させることを特徴とする請求項 1 ～ 10 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 17】 レーザーの集束光の焦点位置をファイバーの長手方向に移動させることを特徴とする請求項 16 記載の屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 18】 光学成形体をファイバー状に成形し、これを中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光の焦点を、ファイバーの表面上に位置させファイバーの長手方向に移動させることを特徴とする請求項 1 ～ 10 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 19】 光学成形体をファイバー状に成形し、レーザー光を照射することによって導波させ、ファイバー内部の導波モードに基づく半径方向の光強度分布を形成させ、それによって半径方向に屈折率分布を付与することを特徴とする請求項 1 ～ 10 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 20】 光学成形体にレーザー光を照射し、照射する領域によって照射時間もしくは／及び光強度を連続的に変化させることを特徴とする請求項 1 ～ 10 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 21】 光学成形体にレーザー光を照射し、照射する領域によって照射時間もしくは／及び光強度を連続的に変化させることを特徴とする請求項 1 ～ 10 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項 22】 レーザー光は、光学成形体に対して走査させることを特徴とする請求項 20 又は 21 記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項23】 レーザー光はレーザーの集束光であることを特徴とする請求項20～22記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項24】 光学成形体にレーザー光をマスクを通して照射し、光学成形体に屈折率の変化パターンを与えることを特徴とする請求項1～10記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項25】 屈折率分布型光学成形体はGRINレンズであることを特徴とする請求項20～24記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項26】 屈折率分布型光学成形体はマイクロレンズアレイであることを特徴とする請求項20～24記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項27】 屈折率分布型光学成形体は成形体中に屈折率の異なる部位を形成させた2次元あるいは3次元光メモリであることを特徴とする請求項20～24記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項28】 屈折率分布型光学成形体はG1型光導波路であることを特徴とする請求項20～24記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項29】 屈折率分布型光学成形体はS1型光導波路であることを特徴とする請求項21～24記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項30】 屈折率分布型光学成形体は光集積回路であることを特徴とする請求項20～24記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項31】 屈折率分布型光学成形体は光回折格子であることを特徴とする請求項20～24記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【請求項32】 光学成形体に、レーザー光より形成させる干渉パターンを照射することを特徴とする請求項1～10記載のいずれかの屈折率分布型光学成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、異なる屈折率領域から構成される屈折率分布型光学成形体、例えばS1型及びG1型の光ファイバー、光導波路等の各種光伝送、光結合、光制御、光変調素子、もしくは複写機、ファクシミリ、LEDプリンタ、OHP等を使用される等倍型、拡大型、縮小型読み取りレンズ、あるいは眼鏡用レンズ、コンタクトレンズ等の光集束、光散散型レンズ、さらに周期的な屈折率変化を有する光回折格子、液晶ディスプレイなどに使用されるマイクロレンズアレイ、微細な屈折率パターンを有する光集積回路、その他光書き込み型メモリ、波長選択透過板、視野選択フィルム等の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 マルチメディア社会といわれる現在、異なる屈折率領域から構成される屈折率分布型光学成形体

の需要は極めて大きい。そのような例として情報伝達を担う光ファイバーは勿論、周期的な屈折率変化を有する光回折格子、屈折率の異なる部位によって情報が書き込まれた光メモリ、微細な屈折率パターンを有する光集積回路等の光結合素子、光制御素子、光変調素子、光伝送素子が挙げられる。

【0003】 なお、ここで屈折率分布型光学成形体とは、G1型光ファイバー等のような成形体中で屈折率が連続的に分布している場合（以下、GRIN光学成形体という）と、光回折格子、S1型光導波路等のように屈折率の分布形状が不連続的な場合の両方をいう。

【0004】 GRIN光学成形体は、次世代の光学成形体として注目されている。例えば、光ファイバーのコアの中心軸から周辺部へ放物線状に屈折率を減少させた、G1型光ファイバーは大容量の情報伝送を可能とし、また、レンズ中で屈折率が連続的に変化したGRINレンズは、平面でも屈折力を持つことや、球面収差を生じない等の特長を生かし、コピー機などに用いる読み取りレンズ、ファイバー同士をつなぐ球状レンズ、あるいはマイクロレンズなどに応用される。

【0005】 上述のようなGRIN光学成形体の製造方法としては、従来より数多くの提案がなされている。例えば低分子あるいはモノマーをポリマー中に分散させ、その濃度を連続的に分布させることによってG1型光ファイバーを得る方法が特開平9-133813号、特開平8-336911号、特開平8-337609号、特開平3-192310号、特開平5-60931号、WO93/19505国際公開特許公報、WO94/04949国際公開特許公報に開示されている。また、特開昭62-257505号は屈折率及び反応比の異なる2種類以上のビニルモノマーを光で共重合させることによりG1型のロッド状光学成形体あるいは光ファイバーを得るものである。さらに特開平7-56026号は光反応性の官能基を有する重合体Aを形成し、Aより低屈折率である化合物BをAの中に拡散させ、Bの濃度分布を形成した後、光でAとBを反応させ屈折率分布を得る方法である。

【0006】 また無機材料についてのGRIN光学成形体の製造方法もいくつか提案されており、例えばケイ素や鉛などを主成分とするロッド状のガラスに高屈折率のタリウムを加え、低屈折率のカリウムを含む溶液に浸漬し、イオン交換によりカリウムの濃度分布を形成させてG1型ロッドとする方法である。

【0007】 GRINレンズは、上述の方法を、短いロッドつまり円柱状の光学成形体について適用すれば同様に得ることができ。あるいは上述の方法で作成したG1型ロッドを輪切りにしても良い。

【0008】 以上のようなGRIN光学成形体の製造方法は、重合、浸漬等の工程を含むため、分布を付与できる大きさに限界があり、特に微細領域での屈折率制御は

困難である。また、重合反応では、反応の制御が難しく、可塑剤や重合開始剤等の不純物を含むため透明性に悪影響を及ぼす。さらに共重合により作製したGRIN光学成形体は分子鎖中のブロックポリマー的な部位により光散乱を起こし、やはり透明性が低下して伝送損失が増大する。その他、連続製造ができない、あるいは高価である等の問題をも有する。

【0009】一方、前述した光回折格子、光集積回路等のような屈折率の微細なパターンを有する光学成形体の製造方法としては、光照射により成形体中に光化学反応を誘起させ、それに伴う屈折率変化を得るという技術が知られている。例えば、無機材料の場合、ゲルマニウムをドープしたガラスに光照射し、屈折率を変化させて光回折格子を作製する方法などが挙げられる。また、有機材料においては、フォトクロミック反応、あるいはフォトブリーチングとして知られており、光化学反応活性な低分子をポリマー中に分散させた材料にレーザー光を照射することによって屈折率変化を誘起し、光回折格子とする技術が特開7-92313号などで開示されている。さらに最近では、この技術でGRIN光学成形体の製造に応用することが特開9-178901号によって提案されている。この方法は成形体に照射した光が吸収されて強度が強くなるのを利用し、照射に対して深さ方向に連続的な屈折率分布を付与するものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、従来の屈折率分布型光学成形体の製造方法の、一つには重合や浸漬工程を含むため微細領域での屈折率制御ができない、反応の制御が難しい、不純物等により透明性が低下する、連続製造ができない等の問題をも有する。また一方、光化学反応により屈折率変化を誘起する技術は、微細領域での制御が可能で、不純物等の問題がなく、連続製造も可能であるが、その最大の問題として、成形体に照射する光が吸収され、ある距離以上には光が到達できないということが挙げられる。これは、光化学反応を誘起するために照射する光の波長が成形体あるいはそれを構成する分子の吸収波長域に設定されているために起こる。したがって大口径のロッドや眼鏡レンズなどの光学成形体に対しては応用が困難になる。

【0011】そこで本発明は、微細な領域で屈折率を制御でき、照射光が吸収されないため大口径のロッドなどにも応用でき、不純物等による透明性の低下もない新規屈折率分布型光学成形体の製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するために本発明は、屈折率分布型光学成形体の製造方法として、光学成形体にレーザー光を照射し、非共鳴多光子励起による光化学反応（以下、非共鳴多光子励起反応という）を誘起することにより屈折率を制御することの特徴

とする。非共鳴多光子励起反応は非線形光学効果の一種であり、吸収のない領域の波長を照射しても反応を誘起することができる。

【0013】本発明に用いるレーザー光は、1光子励起による光化学反応を誘起するときの波長に対して1、2～6倍の波長とすることが有効である。

【0014】また、上記の非共鳴多光子励起反応の中でも非共鳴2光子励起による光化学反応（以下、非共鳴2光子励起反応という）が反応効率が良く特に有効である。

【0015】レーザー光を照射する対象物である光学成形体は、非共鳴多光子励起反応を誘起し得る物質又はこの物質を含有する材料からなることを特徴とする。

【0016】さらに上記の光学成形体は、非共鳴多光子励起反応を誘起し得る物質をポリマーもしくはオリゴマーの主鎖もしくは／及び側鎖に有する材料からなることを特徴とする。

【0017】また上記の光学成形体は、非共鳴多光子励起反応を誘起し得る物質をポリマーまたはオリゴマーに分散させた材料からなることとしても良い。

【0018】本発明の非共鳴多光子励起反応を誘起し得る物質としては、ニトロ誘導体、桂皮酸誘導体、スチルベン誘導体、2,5-ジスチリルピラジン誘導体、アントラキノン誘導体、ビフェニル誘導体、ノルボルナジエン誘導体、アゾ化合物、ジアゾ化合物、オレフィン誘導体から選ばれる一つもしくはそれらの組み合わせとすることが有効である。

【0019】本発明に用いるレーザー光は、単一のレーザーを用いて照射することを特徴とする。

【0020】また、レーザー光は、複数のレーザーを用いて、同一方向に、または交差させて照射することを特徴とする。

【0021】さらに、複数のレーザーは同一波長または異なる波長を有し、同時または逐次に照射することでもできる。

【0022】具体的な屈折率分布型光学成形体の製造方法としては、光学成形体をロッド状に成形し、これを中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光の焦点位置を、ロッドの半径方向に沿って移動させるとともに、焦点位置によって照射時間を連続的に変化させることを特徴とする。

【0023】さらに上記の方法に加えて、レーザーの集束光の焦点位置をロッドの長手方向に移動させることによってロッドの中心軸から周辺部にかけて連続した屈折率分布を有するロッドとすることができる。

【0024】本発明の別の製造方法としては、光学成形体をロッド状に成形し、これを中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光の焦点を、ロッドの円周面上に位置させロッドの長手方向に移動させることを特徴とする。

【0025】さらに本発明の別の製造方法としては、光学成形体をロッド状に成形し、これを中心軸に沿って回転させながら、レーザーの平行光をロッドの中心軸に平行に照射するとともに半径方向に移動させ、照射位置によって照射時間を連続的に変化させることを特徴とする。

【0026】また本発明は上述の方法で作製したロッド状の屈折率分布型光学成形体を長手方向に延伸することを特徴とする。これによってG1型光ファイバーとすることができる。

【0027】さらに本発明の製造方法としては、光学成形体をファイバー状に成形し、これを中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光の焦点位置を、ファイバーの半径方向に沿って移動させるとともに、焦点位置によって照射時間を連続的に変化させることを特徴とする。

【0028】また上記の方法に加えて、レーザーの集束光の焦点位置をファイバーの長手方向に移動させることによってG1型光ファイバーを作製することができる。

【0029】さらに本発明の別の製造方法としては、光学成形体をファイバー状に成形し、これを中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光の焦点を、ファイバーの表面上に位置させファイバーの長手方向に移動させることを特徴とする。

【0030】あるいは、光学成形体をファイバー状に成形し、レーザー光を照射することによって導波させ、ファイバー内部の導波モードに基づいて半径方向に光強度分布を形成させ、それによって半径方向に屈折率分布を付与することによってG1型光ファイバーとすることができる。

【0031】本発明の製造方法は、光学成形体にレーザー光を照射し、照射する領域によって照射時間もしくは／及び光強度を連続的に変化させることを特徴とする。

【0032】あるいは、光学成形体にレーザー光を照射し、照射する領域によって照射時間もしくは／及び光強度を不連続的に変化させても良い。

【0033】レーザー光を照射する際には、レーザー光を光学成形体に対して走査させることを特徴とする。

【0034】また、照射するレーザー光はレーザーの集束光であることを特徴とする。

【0035】さらに本発明の製造方法は、光学成形体にレーザー光をマスクを通して照射し、光学成形体に屈折率の変化パターンを与えることを特徴とする。

【0036】本発明によって製造される屈折率分布型光学成形体はGRINレンズであることを特徴とする。

【0037】別の屈折率分布型光学成形体はマイクロレンズアレイであることを特徴とする。

【0038】さらに別の屈折率分布型光学成形体は成形成中に屈折率の異なる部位を形成させた2次元あるいは3次元光メモリであることを特徴とする。

【0039】さらに別の屈折率分布型光学成形体はG1型光導波路であることを特徴とする。

【0040】さらに別の屈折率分布型光学成形体はS1型光導波路であることを特徴とする。

【0041】さらに別の屈折率分布型光学成形体は光集積回路であることを特徴とする。

【0042】さらに別の屈折率分布型光学成形体として、光回折格子であることを特徴とする。

【0043】本発明の別の製造方法として、光学成形体に、レーザー光より形成させる干渉パターンを照射することを特徴とする。

【0044】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0045】本発明では、光学成形体の屈折率を制御するために、光学成形体にレーザー光を照射し、照射した領域に非共鳴多光子励起反応を誘起することを特徴とする。

【0046】多光子励起とは非線形光学効果の一種であって、分子に複数個の光子エネルギーを同時に吸収させることによって特定の励起状態に到達させることをいう。これを $\alpha$ -ジメチルアミノフェニル-N-フェニルニトロソ(DMAPN)の例で説明する。DMAPNの紫外可視吸収スペクトルを図1に示す。図1からわかるように分子の最大吸収波長は380nm付近に観測されるため、この波長の紫外光を照射するとDMAPNは光化学反応を起こす。このような通常の光化学反応は、DMAPNが1個の光子を吸収して励起されるいわゆる1光子励起反応である。それに対して本発明では380nmの例えば2倍の波長である760nmのレーザー光を照射する。するとDMAPNは非線形光学効果のため図2に示すように同時に複数個(この場合は2個)の光子を吸収して励起状態になる。そして同様に光化学反応を起こすが、DMAPNの場合は、図3に示すようにニトロソの2重結合が切断され、オキサジリジンを生成するか、あるいはプロトン-酸素原子の换位に伴ってアミドが生成する。これらの光化学反応に伴っていずれもその共役系が破壊されるため分子の分極率が小さくなり屈折率の減少が観測される。なお、多光子励起反応は1光子励起反応に比べ反応の選択性が良く、したがって屈折率を制御しやすい利点もある。

【0047】そして本発明の多光子励起反応は非共鳴の多光子励起反応であることが重要である。非共鳴とは吸収がない波長域で励起することを意味する。前述のDMAPNの場合では760nmに吸収がないにもかかわらず、励起させることができる。したがって同じ多光子励起であっても吸収の存在する波長域で照射する場合、すなわち共鳴多光子励起(J. Albert, B. Malo, K. O. Hill, F. Bilodeau, D. C. Johnson, S. Theriault, App

1. Phys. Lett., 67 (24), 3529-31 (1995). 他)とは異なるものである。吸収のない波長域を照射することによって成形体中で光強度が減衰することがなくなるため、従来の方法では対応できなかった大口径のロッドやレンズなどに屈折率分布を付与することが可能となる。

【0048】また本発明によって製造する屈折率分布型光学成形体は、その屈折率変化が固定され、維持されるものである。したがって同じ多光子励起であってもレーザー照射時にのみ一時的に屈折率変化が誘起され、いわゆる3次の非線形光学効果を利用した場合

(G. S. He, M. Yoshida, J. D. Bhawalkar, and P. N. Prasad, Appl. Opt., 36, 6, 1155 (1997). 他)とは異なるものである。

【0049】したがって、本発明に用いるレーザー光は、光学成形体中に非共鳴多光子励起反応を起こし得る波長であって、具体的には、成形体あるいはそれを構成する物質の吸収波長、つまり1光子励起による光化学反応が起こる波長に対して1、2〜6倍のものをを用いることができる。

【0050】上述の波長を有するレーザー光を照射することにより、非共鳴多光子励起反応を誘起することができるが、特に2個の光子で励起する非共鳴2光子励起反応が、反応の効率が良く好適に用いられる。その場合のレーザー光の波長は1光子励起反応が起こる波長に対して1、8〜2、2倍とすることが好ましい。

【0051】本発明に用いるレーザーの種類としては、前述の波長を出すことができるレーザーであればCWレーザー、パルスレーザー共に用いることができ、特に限定されるものではないが、パルスレーザーの方がより好ましい。非共鳴多光子励起反応は非線形光学効果の一種であるため、例えば2光子励起の場合、反応はレーザー光強度の2乗に比例する。従ってピーク強度の高いパルスレーザーであれば反応が進行しやすく、効率的に屈折率を制御できる。パルスレーザーの例としてはモードロックチタンサファイアレーザー、パラメトリック発振レーザー、Nd:YAGレーザー、Nd:YLFレーザー等を挙げることができる。操作の容易なナノ秒パルスレーザーも用いることができる。

【0052】次に光学成形体について述べる。光学成形体は、非共鳴多光子励起反応を誘起する物質又はこの物質を含有する材料からなる。非共鳴多光子励起反応を誘起し得る物質としては無機物質、有機物質ともに用いることができる。

【0053】無機物質としてはゲルマニウムドーパ石英、ユーロピウムドーパ石英などが挙げられる。

【0054】有機物質としては、非共鳴多光子励起によって分子内電子遷移( $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ )などを起こし、立体構造の変化や、2重結合の切断、環化反応、分

子間の架橋反応などを起こす物質であれば用いることができる。また本発明でいう光化学反応には分子構造、立体構造の変化だけでなく、例えば液晶におけるコレステリック相からネマチック相への相変化、分子の凝集状態の変化、配向度の変化なども含む。

【0055】非共鳴多光子励起反応を起こすことができる有機物質としては、電子吸引性及び電子供与性基を分子構造の対照的な位置に有し、反応後の分子構造、凝集状態などが安定であるものが好適に用いられる。また光学成形体の用途によっては、できる限り短波長領域に吸収極大を有し、無色であることが好ましい。そのような有機物質としてニトロ誘導体、桂皮酸誘導体、スチレン誘導体、2、5-ジスチリルピラジン誘導体、アントラキノ誘導体、ビフェニル誘導体、ノルボルナジエン誘導体、アゾ系化合物、ジアゾ化合物、オレフィン誘導体を挙げることができる。

【0056】上記に挙げた物質の中から一つを選択して用いることができ、また複数のを組み合わせて用いることもできる。

【0057】ニトロ誘導体としては $\alpha$ -ジメチルアミノフェニル-N-フェニルニトロ、 $\alpha$ -フェニル-N-フェニルニトロ等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。

【0058】オレフィン誘導体としては、1、5-シクロヘキサジエン、1、5-シクロオクタジエン、1、5、5-トリメチルジエノン、1、4-ジフェニルブタジエン、1、6-ジフェニルヘキサトリエン、1、2、3、4、5-ペンタフェニルシクロヘキサジエン等の複数の2重結合を有する物質が好適に用いられる。

【0059】以上述べたような物質を結晶状、あるいはガラス状としてそのまま用いても良い、あるいは他の材料に含有させて用いても良い。そのような材料としてはセラミック、金属、ポリマー、オリゴマーなどの無機材料、有機材料を用いることができる。特にポリマー、オリゴマーは各種形状に成形しやすく、安価なため好適に用いられる。

【0060】無機材料としては、シリカガラス等を挙げることができる。

【0061】ポリマーもしくはオリゴマーは光学材料として通常用いられるものが使用可能である。具体的にモノマー単位で示すとスチレン、塩化スチレン、酢酸ビニル、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロスチレン、アクリロニトリル、フェニル酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルナフタレン、塩化ビニリデン、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸カルボニル、アクリル酸ヒドロキシアルキル、アクリル酸パーフルオロアルキル、ジグリセリントラシ(メタ)アクリレートなどのアクリレート系ポリマーもしくはオリゴマー、またはメタクリル酸アダ

11

マンチル、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸ラルボニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ブチル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、4-メチルシクロヘキシルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート、1-フェニルシクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリレート系ポリマーもしくはオリゴマー、またはそれらの誘導体、あるいはポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0062】以上のようなポリマーもしくはオリゴマーに前述の非共振多光子励起反応を誘起し得る物質を含有させる場合には、ポリマーもしくはオリゴマー中に分散させたホストゲスト系として用いても良いし、あるいはポリマーもしくはオリゴマーの主鎖もしくは側鎖に導入して主鎖型もしくは側鎖型のポリマーもしくはオリゴマーとすることもできる。あるいは主鎖と側鎖の両方に有していても良い。

【0063】分散させる方法としては通常の方法を用いることができ、特に限定されるものではない。例えば有機溶媒とともに分散させても良いし、直接ポリマーもしくはオリゴマーに練り込むこともできる。結果としてポリマーもしくはオリゴマーに分散できれば良い。

【0064】非共振多光子励起反応を誘起し得る物質のポリマーもしくはオリゴマーに対する濃度は、物質の種類、得ようとする屈折率変化量等によって適宜決定されるが、通常は10～60wt%程度とすることが好ましい。

【0065】ポリマーもしくはオリゴマーの主鎖、側鎖に非共振多光子励起反応を誘起し得る物質を導入する方法としては、最初に非共振多光子励起反応を誘起し得る物質を有するモノマーを合成し、それを単独で重合することもできるし、他のモノマーと共重合させることもできる。またベースとなるモノマーを重合してポリマーもしくはオリゴマーとした後、高分子反応で非共振多光子励起反応を誘起し得る物質を主鎖、側鎖に導入することもできる。その他、結果として非共振多光子励起反応を誘起し得る物質をポリマーもしくはオリゴマーの主鎖、側鎖に導入できる方法であれば用いることができる。

【0066】光学成形体はレーザー光を照射するにあたり、用途を考慮した上で各種形状に成形されている。例えばロッド状、ファイバー状、長板状、球状、フィルム状、レンズ状などが挙げられるがこれに限定されるものではない。その成形方法についても通常用いられる方法を用いることができ、例えば射出成形、圧縮成形、ブロー成形、押し出し、箱枠内重合法、削り出し法、引き延ばし法、加熱冷却法、CVD蒸着法、焼結法、スキャン法などが挙げられる。また光学成形体の用途によって

12

はスピンコート法、溶媒キャスト法、LB法、スプレー法、ロールコート法、凸版印刷法、スクリーン印刷法等も用いることができる。

【0067】レーザーの照射は単一のレーザーを用いて行うことができる。レーザー光の強度は照射波長などにもよるが、 $100\text{MW}/\text{cm}^2 \sim 2\text{GW}/\text{cm}^2$  とすることが最も反応効率が良く好ましい。

【0068】照射した領域で非共振多光子励起反応が誘起され屈折率が変化するわけであるが、反応させる物質の種類、照射波長によって屈折率は減少する場合と増加する場合がありどちらも用いることができる。また屈折率変化量は通常、照射時間あるいは光強度が大きいほど大きい。例えば前述したように2光子励起反応の場合には光強度の2乗に比例して反応が進行する。したがって図4に示すように凸レンズなどで集光したレーザーの集光光2aを照射することにより、焦点位置で最も大きい屈折率変化量を得ることができ、焦点位置から離れるに連れて連続的に屈折率変化量を減少させることができる。集光させずに照射した場合には図5に示すようにレーザーの平行光2bの通過した領域に一定の屈折率変化を与えることができる。さらにスペイシャルフィルタ一、コリメーションレンズなどを介して、照射断面積の大きい平行光として照射することもできる。また、照射断面積の大きい平行光をスリット、ピンホールなどを通すことによって径を調節して照射することもできる。さらにレーザー光は偏光消光板を介して照射することにより、光学成形体に等方的な屈折率変化を誘起することができる。

【0069】また、複数のレーザーを用いて照射することもできる。これら複数のレーザーは逐次に用いて照射しても良いし、同時に照射しても良い。そしてそれぞれのレーザーの波長は同一であってもまた異なっても良い。特に異なる波長を持つ複数のレーザーを同時に照射することにより、例えば2つのレーザーを用いた場合には、非共振の2波長多光子励起反応を誘起することができる。

【0070】複数のレーザーを照射する場合は、同一の方向へ照射することもできるし、互いに交差させて照射することもできる。交差させることによりその交差点のみで反応を起こすことも可能であり、例えば3次元光メモリの用途には好適に用いられる。

【0071】次に具体的な例として、ロッド状の光学成形体に応用する場合について述べる。まず第一の方法としては、図6に示すように、光学成形体1をロッド状に成形し、中心軸に沿って回転させながらレーザーの集光光2aを照射し、その焦点位置をロッド状の光学成形体1の半径方向に移動させると共に、焦点位置によって照射時間を連続的に変化させることによって、照射した領域の屈折率を中心から周辺にかけて連続的に変化させることができる。



13

【0072】照射時間は所望の屈折率分布形状に対応させて変化させる。例えば中心から周囲にかけて放物線状に屈折率が減少するG1型の屈折率分布を得たいときは、光照射によって屈折率は減少する場合、中心部近辺では焦点を速く移動させて屈折率が減少しないようにし、周辺部では遅く移動させて屈折率を大きく減少させればよい。また移動速度で制御しても良いが、焦点を半径上で複数回往復させて、徐々にその往復範囲を狭く（広く）させることによって結果的に照射時間を変えることができ、屈折率分布を得ることができる。

【0073】ロッドの径、回転速度等は照射条件により適宜決めることができ、特に限定されるものではない。焦点の移動はロッド、レーザー、集光レンズなどを移動させることにより行うことができ、その移動機構はモーターなど通常用いられるものを使用することができる。

【0074】さらに上記の方法でロッドの断面に屈折率分布を付与すると共に、焦点をロッドの長手方向にも移動させることによって、ロッドの中心軸から周辺部にかけて屈折率を分布させることができる。長手方向と半径方向の移動はどちらが先でも良い、また同時に行っても良い。

【0075】またロッド状の光学成形体に屈折率分布を付与する別の方法としては、図7に示すようにロッド状の光学成形体1を、中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光2aの焦点を、ロッド状の光学成形体1の円周面上に位置させ、そのまま焦点位置を光学成形体1の長手方向に移動させる方法を用いることができる。前述したように、レーザー光を集光させた場合、焦点からの距離により連続的に屈折率は変化する、この場合は円周面上で最も屈折率変化量が大きく、中心へ向かうにつれて変化量を小さくすることができる。その際、適切な照射時間、照射強度、あるいは照射する角度などを設定することにより所望の屈折率分布形状を得ることができる。

【0076】さらに別の方法としては、図8に示すようにロッド状の光学成形体1を中心軸に沿って回転させながら、レーザーの平行光2bを中心軸に平行に照射し、レーザー光束、すなわち照射する領域を半径方向に移動させる方法を用いることができる。移動させる際には、屈折率分布を考慮に入れ、照射時間を変化させながら行う。この方法は、非共鳴多光子励起反応で光が吸収されないため、レーザーの通過した領域に一定の屈折率変化量を与えることができるため用いることができる。

【0077】以上述べた方法で製造したG1型ロッドを長手方向に延伸すると、延伸過程で成形体中の屈折率分布形状は維持されるため、例えばG1型光ファイバーとすることができる。延伸方法は通常用いられる加熱延伸、レーザー照射延伸、押し出し等を用いることができる。このような方法で作られた光ファイバーは、重合や浸漬工程を含まないため重合開始剤、可塑剤などの不純

14

物を成形体中に含まず、透明性に優れる。

【0078】また、光学成形体を予めファイバー状に成形しておいてから、ロッド状の光学成形体に用いたのと同様の方法でG1型光ファイバーとすることもできる。すなわち、一つは、ファイバー状の光学成形体を、中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光の焦点位置を、ファイバーの半径方向に沿って移動させ、焦点位置によって照射時間を連続的に変化させることもできる。

【0079】それに加えて、焦点をファイバーの長手方向にも移動させれば、ファイバーの中心軸から周辺にかけて屈折率が連続的に変化したG1型光ファイバーとすることができる。

【0080】または、ファイバー状の光学成形体を、中心軸に沿って回転させながらレーザーの集束光の焦点を、ファイバーの表面上に位置させ、そのまま焦点をファイバーの長手方向に移動させることによってもG1型光ファイバーを製作することができる。

【0081】以上述べた、ロッドあるいはファイバーの成形機、レーザー照射装置、延伸装置は連続した工程とすることができる。これにより連続してG1型光ファイバーなどを製造することが可能である。

【0082】さらにG1型光ファイバーの別の製造方法としては、まず光学成形体をファイバー状に成形し、レーザー光を照射することによってファイバー中にレーザー光を導波させる。すると波動光学から導かれるように、ファイバーの半径方向には、導波モードに基づく光強度分布が生じる。通常ファイバーの中心軸が高光強度で、周辺部では弱くなる。ここで光学成形体が光照射によって屈折率が大きくなる場合であれば、ファイバーの中心では屈折率が高く、周辺部では低い屈折率分布が得られ、G1型光ファイバーとなる。

【0083】その他、各種形状の光学成形体に対して、レーザー光を照射することにより、照射した領域の屈折率が変化した屈折率分布型光学成形体とすることができる。その際、照射する領域によって照射時間もしくは光強度が連続的に変化するよう照射すれば、それに対応して連続的な屈折率変化を与えることができる。あるいは照射時間と光強度が両方変化したも良い。

【0084】例えば図9に示すように、円板状の光学成形体1に開閉自在な絞り3を介してレーザーの平行光2bを照射する。絞り3の開閉速度を適切に制御することにより、中心と周辺で照射時間が異なるため屈折率を分布させることができる。絞りの形状を工夫することによって適近間用眼鏡レンズ、またはレンズが板状成形体やフィルム上で配列しているマイクロレンズアレイなども作製可能である。

【0085】あるいは、光学成形体にレーザーの集束光を照射すれば、焦点からの光強度が連続的に変化しているため、焦点から球状に屈折率が連続分布する球状レンズを得ることができる。

【0086】あるいは、絞りなどを介さず、光学成形体に対してレーザー光を走査しながら照射しても良い。このとき走査するためにレーザーと光学成形体のどちらを移動させても良い。また間にレンズ、プリズム等を置きそれを移動させても良い。そして照射する領域によって照射時間、光強度を連続的に変化させる。

【0087】例えば、図10に示すように回転する円板状の光学成形体1上にレーザーの平行光2bを半径方向に沿って移動させながら照射する。その際、レーザーの移動速度などを連続的に変化させれば、中心から周辺部へ屈折率が変化するGRINレンズとすることができる。中心と周辺部の屈折率差を大きくすれば、平面で屈折力を有するレンズができる。また、中心部から周辺部への屈折率分布が一方向的に減少もしくは増加する場合だけでなくレーザー光の移動速度を複雑に変化させることにより遠近両用レンズ、乱視用レンズなどにも対応できるものである。さらにレーザー光の走査は微細な領域で、かつ精密に制御できるため眼鏡用などの大口径レンズは勿論、コンタクトレンズやマイクロレンズ等にも用いることができる。なお、屈折率分布を付与するとともに周辺部を削ったレンズはより屈折力が大きく、つまり焦点距離の短いレンズとなり、従来のレンズに比べ大幅に厚さを軽減することができる。

【0088】またGRINレンズは前述の屈折率分布型ロッドまたは光ファイバーを切断することによっても得ることができる。

【0089】さらに、屈折率分布型ロッドまたは光ファイバーを切断してGRINレンズにすると共に、それをアレイ化することによりマイクロレンズアレイとすることができる。この場合、一つ一つのレンズがGRINレンズのため鮮明な像が得られ、読み取りレンズや液晶ディスプレイに用いられる。

【0090】光学成形体にレーザー光を走査しながら照射することにより光導波路を作製することもできる。例えば長板状の光学成形体1にレーザー光を走査しながら照射すると共に、位置によって照射時間を連続的に変える。例えば光照射で屈折率が減少する場合、導波部分の中心部では照射時間を短く、中心から離れるにつれて長くすればG I型光導波路を作製することができる。また、平行光ではなく集束光を用いれば、焦点位置を3次元的に走査することにより3次元的に光を閉じ込めうるG I型導波路とすることができる。

【0091】照射時間、光強度は不連続に変化させながら照射することもできる。前述したとおりレーザーの集束光を光学成形体に照射すると、焦点位置において最も屈折率を変化させることができる。これを利用し、例えば光学成形体中で焦点を3次元的に走査しながら不連続的に照射時間を長くしたり光強度を高くしたり、あるいは屈折率を変化させたい部位に焦点を合わせてそこだけに照射することにより、レーザー光で書き込み可能な光

メモリとすることができる。この光メモリは情報を多層に書き込むことができるため、情報の密度は非常に高いものである。

【0092】またS I型導波路を作るには、光学成形体上に照射時間や光強度を変化させず例えば一定の速度でレーザーの平行光を走査しながら照射すれば良い。

【0093】さらに走査するかわりにパターンニングの技術を応用し、マスクを介してレーザー光を照射することにより、光学成形体に様々な屈折率変化パターンを付与することができる。光導波路の場合は導波路の形状を持つマスクを通して照射すれば良い。また図11に示すようにマスク4のバーンをより複雑にすることにより光集積回路を作製することができる。さらに非共振多光子励起反応により物質が不溶化等する場合は、フォトリソに適用することもできる。マスクパターンを精状とすれば周期的な屈折率変化を有する光回折格子とすることもできる。

【0094】光回折格子の作製においては、光学成形体にレーザー光を走査しながら照射しても良い。位置によって照射時間あるいは光強度を周期的に変化させながら照射することにより、周期的な屈折率変化を付与することができる。

【0095】さらに光回折格子を作製する際には、レーザー光により形成した干渉パターンを照射することにより、緻密な屈折率分布を与えることができる。干渉パターンを形成させる方法としては、光学成形体に対して複数のレーザー光を異なる方向から照射し干渉させる方法や、スリットを介してレーザー光を照射し干渉パターンを形成する方法、あるいはレーザー光の一部を鏡に反射させ、反射光と直接照射されるレーザー光との干渉を利用する方法などを用いることができる。いずれの方法もレーザー光の照射角度や鏡の角度を変化させることにより、様々な周期を有する光回折格子を作製できる。

【0096】さらにレーザー光より形成した干渉パターンを光学成形体に照射することにより、ホログラフィー技術における記録媒体（ホログラム）とすることができる。すなわち記録したい物体を透過させた信号光と、同じ光源から直接得られた参照光を干渉させて光学成形体に照射し屈折率を変化させることにより物体の像を光学成形体に記録できる。

【0097】

【実施例】以下、実施例によりさらに具体的に本発明を説明する。

【0098】（実施例1）G I型光ファイバーの作製（1）

まず、ポリマーの側鎖に非共振多光子励起反応を起こし得る二トロン誘導体を導入した側鎖型ポリマーを合成した。以下にその合成手順を示す。

〈フェニルヒドロキシアミンの合成〉ニトロベンゼン100g（0.82mol）、塩化アンモニウム50g

(0.94 mol) を1.6 lの純水に加えて強く攪拌しながら、124 g (1.62 mol) の亜鉛粉末を添加した。続いて約20分攪拌した後、濾過し、生成物を析出させた。

〈メタクリレートモノマーAの合成〉ヒドロキシベンズアルデヒド25 g (0.205 mol)、トリエチルアミン21 g (0.205 mol) を、30 mlのTHFに溶かし、メチルメタクリル酸クロリド17 g (0.164 mol) を添加した。生成物をエーテルで抽出し、カラムによって精製した。

〈ポリマー1の重合〉合成したモノマーAを、さらに蒸留、再結晶により精製した後、重合させた。重合の際のAとメチルメタクリレート(MMA)の組成比はモル比で5/9.5~3.0/7.0とした。ここで、モノマーA 10 g (5.2, 5 mmol)、MMA 21 g (210 mmol) 及び重合開始剤AIBN 0.1 gを、封管用ガラスアンプルに入れて窒素置換してから液体窒素で凍結し、減圧下で脱気操作を3回繰り返してから、ガスバーナーで溶封して、70℃にて24時間重合させた。その後重合体を取り出し、THFに溶かしてメタノールに投入し白いポリマーを得た。

〈ポリマー2の合成〉ポリマー1をTHFに溶かし、ナスフラスコに入れて室温で攪拌しながら、フェニルヒドロキシアミンを加えた。加えた量はポリマー1を重合するときに決めた共重合比と同じにする。その後、十分攪拌してから反応系を濃縮しメタノールに導入して沈殿させた。続いて、エーテルで数回洗浄し減圧乾燥を施して目的の $\alpha$ -フェニル-N-フェニルニトロソを側鎖に持つポリマーを得た。図12に合成手順を示す。なお以上の操作はすべて遮光下で行った。このようにして合成したポリマー2をガラスチューブに入れ不活性ガスで十分置換して減圧しながら200℃まで加熱しポリマーを溶融して冷却させ、直径10 mm、長さ5 cmのロッド状の光学成形体1を作製した。次に、図13に示すようにこれを架台5に固定し450 rpm/minの速度で回転させ、Spectra Physics MOPO-730 OPO (Optical Parametric Oscillators) レーザー2bをロッド状の光学成形体1の軸方向に平行に照射した。レーザーの光強度は1.5 GW/cm<sup>2</sup>、波長は760 nmの平行光とした。光束はピンホール6を通して0.5 mm×0.5 mmに調整した。ビーム先から光学成形体1までの距離は15 cmとした。またレーザーと光学成形体の間には偏光分解板を用いた。これは以下の実施例でも同様を用いた。レーザー2bの光束をロッド状の光学成形体1の半径方向に移動させ、且つその移動速度を連続的に変化させながら照射することにより、ロッド状の光学成形体1の中心軸から周囲にかけて放物線状に屈折率が減少する分布を形成させた。その後このロッドを220℃に加熱し延伸することによって直径2 mmのG I型光

ファイバーを作製した。干渉屈折計で測定したところ、中心部と周囲の最大屈折率差 $\Delta n$ が0.015であり、実用的な値が得られた。

【0099】(実施例2) G I型光ファイバーの作製  
(2)

図14に示すように実施例1と同様にポリマー2からなる直径8 mm、長さ3 cmのロッド状の光学成形体1を作製し、架台5に固定した。これを中心軸に沿って500 rpm/minの速度で回転させながら、レーザーの集束光2aを光学成形体1の軸方向に0.02 mm/mという一定速度で移動させた。一方、レーザーの入射方向に沿ってレーザーと光学成形体1の相対位置を変えながら照射する。つまり光学成形体1の半径方向に焦点が移動するように照射する。本実施例では、レーザーの出力強度は1.5 GW/cm<sup>2</sup>、波長760 nmの集束光を用いた。またレーザーを集束するために焦点距離1 mの長焦点レンズを用いた。焦点位置による照射時間をロッド状の光学成形体1の中心部から外側へ行くほど長くすることによって、G I型のロッドを得た。その後このロッドを220℃まで加熱し延伸して直径1.5 mmのG I型光ファイバーを作製した。干渉屈折計で測定したところ屈折率の差 $\Delta n$ が0.012で十分な値が得られた。

【0100】(実施例3) G I型光ファイバーの作製  
(3)

実施例2と同様にポリマー2からなる直径8 mm、長さ3 cmのロッド状の光学成形体を作製し、架台に固定した。これを中心軸に沿って500 rpm/minの速度で回転させながら、レーザーの集束光をロッドの半径方向に照射した。その際レーザー光の焦点は円周面上に固定し、かつ光学成形体の長手方向に0.01 mm/mの一定速度で移動させた。レーザー光の強度は0.5 GW/cm<sup>2</sup>、波長は760 nmのものを用いた。レーザーを集束するために焦点距離1 mの長焦点レンズを用いた。結果としてG I型のロッドを得ることができ、その後このロッドを220℃まで加熱し延伸して直径1.0 mmのG I型光ファイバーを作製した。干渉屈折計で測定したところ屈折率の差 $\Delta n$ が0.015で十分な値が得られた。

【0101】(実施例4) G I型光導波路の作製

ポリマー2をDMFに溶かして、キャスト法により厚さ1  $\mu$ m、長さ1 cm×幅0.5 cmの薄膜を作製し光導波路用光学成形体1とした。G I型光導波路の作製は図15に示すようにレーザーの集束光2aを用いた。MOPO-730 OPOレーザーを0.02 mm×0.02 mmの集束光にし、走査速度を連続的に変化させて照射した。反応速度を上げるために、光学成形体1を100℃に加熱して行った。レーザーから光学成形体1までの距離は5 cmとした。出力光強度を1.5 GW/cm<sup>2</sup>であって、波長は760 nmのものを用いた。作製した

G1型光導波路はコア部の最大屈折率差が0.002であり、導波性能も良好であった。

#### 【0102】(実施例5) S1型光導波路の作製

実施例4における光導波路用光学成形体にレーザーの平行光を0.1mm/minの一定速度で走査しながら照射することにより、図16に示したようなS1型光導波路が作製できた。この試料は光照射により屈折率が減少するものであるため、レーザー光の走査範囲は、コア部以外の領域を照射した。

#### 【0103】(実施例6) 球状レンズの作製 (1)

球状レンズの製作装置は実施例4と同じ装置を用いた。まず、4g PMMAと1g DMAPNとを45gのDMFに溶かした溶液をガラス製のシャーレにキャストして、厚さ2mm、直径0.5cmの円形プレートを作製し、試料とした。レーザー(OPO730)を0.005mm×0.005mmの集束光にし、その焦点を試料の裏面に当たるように固定して1時間照射した。レーザーの出力強度は1.5GW/cm<sup>2</sup>、出力波長は760nmであった。作製した球状レンズは干渉屈折計で測定したところ屈折率分布のゆらぎがなく、十分な屈折力を有していた。

#### 【0104】(実施例7) 球状レンズの作製 (2)

実施例6でPMMAとDMAPNの混合物に代わり、DMAPNをPMMAの側鎖に30mol%導入したポリマーを合成して用いた他は、実施例6と同様にして球状レンズの作製を行った。作製した球状レンズは干渉屈折計で測定したところ屈折率分布のゆらぎがなく、十分な屈折力を有していた。

#### 【0105】(実施例8) GRINレンズの作製 (1)

実施例1〜3で作製したG1型光ファイバーを、短く切断することにより中心から周囲にかけて屈折率が連続的に分布したGRINレンズが得られた。

#### 【0106】(実施例9) GRINレンズの作製 (2)

DMAPNをPMMAに対して10wt%に加え、ホットプレスにより直径2cm、厚さ5mmの円板状の光学成形体とし試料とした。照射装置は、図17に示すように円板状の光学成形体1の前に開閉自在な絞り3を取り付け、照射するOPOLレーザー光2bはスペイシャルフィルター7及びコリメーションレンズ8を使って平行光にし、絞り3を開めた状態から徐々に開きながら照射する。レーザーと円板状の光学成形体1との距離は5cmとした。またレーザー光強度は1.5GW/cm<sup>2</sup>、波長は760nmのものを用いた。これによって中心部から周辺部へ屈折率が連続的に高くなる円板状の光学成形体を得られた。その屈折率差は0.025であり、近視用眼鏡用レンズとしての可能性を示した。

#### 【0107】(実施例10) GRINレンズの作製 (3)

照射する試料は実施例9と同様の円板状の光学成形体を用いた。照射装置を図18に示す。円板状の光学成形体

1を取り付けた架台5は0.1rpm/min〜500rpm/minの角速度で回転できるようにになっている。ここでは回転速度を300rpm/minに設定し、レーザー光2bを円板状の光学成形体1の中心から周囲に向かって移動させながら照射した。照射時間は周囲に向かうにつれて長くなるようにした。これによって凸レンズ能を有するGRINレンズを得た。なお、レーザー光を移動する際に照射時間を短くするように照射したところ、逆に凹レンズ能を持つGRINレンズとなった。

#### 【0108】(実施例11) 3次元光メモリの作製

3次元光メモリの書き込み装置を図19に示す。レーザー2aは光学成形体1の平面を自由に走査できるようになっている。レーザーが水平方向に一度に移動できる間隔は0.025μm〜0.2μmの範囲内で自由に設定できる。移動時間間隔は0.001sec〜1hrまで自由に制御可能である。また、レーザービームと光学成形体1平面との間隔は0.001mmずつ調整可能である。レーザー9で集光したレーザー光の焦点を試料の深さ方向にも走査できるようになっている。この装置を用い実施例9と同じ材料からなる2cm×2cm×2mmの試料に対してレーザーの集束光を照射した。レーザーの出力強度は1.0GW/cm<sup>2</sup>、波長は760nmのものを用いた。まず試料の同一平面内でレーザーの焦点を0.5sec毎に0.025μm移動させながら照射した。続いてレーザーと試料平面の距離を0.5mm移動して、同様に走査した。このようにして、試料に3層の情報を書き込むことができた。レーザーを照射した部位と周辺部との屈折率差は0.0008であり、メモリとして十分に読み取り可能であった。

#### 【0109】(実施例12) 光集積回路の作製

αフェニル-Nフェニルニトロソ(PPN)をPMMAの側鎖に20mol%の割合で有するポリマーを合成し、これをトルエンに溶かして10%の溶液を調整し、溶媒キャスト法で厚さ5μmの膜を作製して試料とした。この試料に対して、100μm幅のマスクを通して、OPOLレーザーをスペイシャルフィルター及びコリメーションレンズで平行光にしたものを照射した。出力強度は1.5GW/cm<sup>2</sup>、波長は660nmとした。結果、100μmの屈折率パターンを有する光集積回路を得ることができた。なお、この反応により、ニトロソ結合からオキシジリジ結合に変化した部位がトルエンに不溶化するため、トルエンよりエッチングすることによってフォトレジストとしても利用できた。

#### 【0110】(実施例13) 光回折格子の作製

ポリマー2を用いて、2cm×1cm×10μmのフィルムを作製し、試料とした。この試料にOPOLレーザーを照射した。出力強度は0.8GW/cm<sup>2</sup>、波長は720nmとした。照射の方法としては、図20に示すようにレーザーの平行光2bを、45°に置いた反射板1

0で反射させてフィルム状の光学成形体1に照射する。光学成形体1には反射光と直接照射された光から形成される干渉パターンが照射される。照射とともに図の矢印方向に0.001mm/minの速度で試料を移動させ、結果として0.5μmの周期を持つ光回折格子を得た。

【0111】(実施例14)ホログラムの作製  
波長760nm、1GW/cm<sup>2</sup>のレーザーの平行光をハーフミラーで2つの光路に分け、ひとつは透明な物体を通過させ信号光とし、もうひとつの参照光と干渉させ、その干渉パターンを実施例12と同じ光学成形体に照射した。得られた光学成形体に再生照明光をあてることにより、高い分解能で記録された物体像が確認できた。

【0112】(実施例15)屈折率変化したフィルムの作製

非共鳴2光子励起反応を起こし得るニトロン誘導体をPMMMAに対して10%ドーブル、スピニング法によりフィルムを作製した。次にこのフィルムにQ-スイッチ付きNd:YAGレーザー(波長1064nm)の光第2高調波である532nmを照射し、その時の照射時間に伴うフィルムの屈折率変化をm-line法によって測定した。その結果、照射時間とともに屈折率が減少するのが観測され、屈折率が減少したフィルムを作製することができた。

【0113】

【発明の効果】以上、本発明の屈折率分布型光学成形体の製造方法は、非共鳴多光子励起反応を用いているため、光吸収のない波長域を照射して屈折率を制御できる。そのため従来の光化学反応による屈折率制御では対応できなかった比較的大きい光学成形体にも応用が可能である。またレーザー光で屈折率を制御するため、微細な領域での制御が可能であり、光メモリや光集積回路などに応用できる。さらには従来のG型光ファイバーの製造にみられるような重合や浸漬の工程が存在しないため、屈折率分布形状の制御が容易で、不純物等による透明性の低下もみられない。

【図面の簡単な説明】

【図1】DMAPNの紫外可視吸収スペクトルの図である。

【図2】DMAPNの励起過程を示す説明図である。

【図3】DMAPNの光化学反応を示す図である。

【図4】光学成形体にレーザーの集束光を照射した場合の屈折率変化を示す模式図である。

【図5】光学成形体にレーザーの平行光を照射した場合の

屈折率変化を示す模式図である。

【図6】ロッド状の光学成形体にレーザーの集束光を照射する方法を示す模式図である。

【図7】ロッド状の光学成形体にレーザーの集束光を照射する方法を示す模式図である。

【図8】ロッド状の光学成形体にレーザーの平行光を照射する方法を示す模式図である。

【図9】光学成形体に絞りを介してレーザー光を照射しGRINレンズにする方法を示す模式図である。

【図10】光学成形体にレーザー光を照射しGRINレンズにする方法を示す模式図である。

【図11】光学成形体にマスクを介してレーザー光を照射し、光集積回路にする方法を示す模式図である。

【図12】α-フェニル-N-フェニルニトロンを側鎖に有するポリマーの合成手順を示す図である。

【図13】実施例1におけるレーザー光の照射工程を示す模式図である。

【図14】実施例2におけるレーザー光の照射工程を示す模式図である。

【図15】実施例4におけるレーザー光の照射工程を示す模式図である。

【図16】実施例5で作製したSI型光導波路を示す図である。

【図17】実施例8におけるレーザー光の照射工程を示す模式図である。

【図18】実施例9におけるレーザー光の照射工程を示す模式図である。

【図19】実施例10におけるレーザー光の照射工程を示す模式図である。

【図20】実施例12におけるレーザー光の照射工程を示す模式図である。

【符号の説明】

1 光学成形体

2a レーザーの集束光

2b レーザーの平行光

3 絞り

4 マスク

5 架台

6 ビンホール

7 スペシャルフィルター

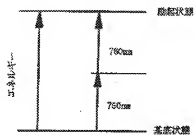
8 コリメーションレンズ

9 凸レンズ

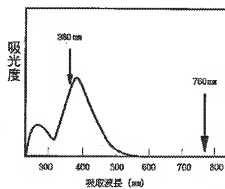
10 反射板

11 偏光解消板

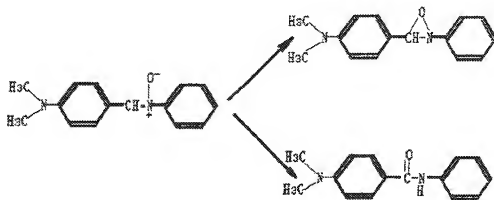
【図1】



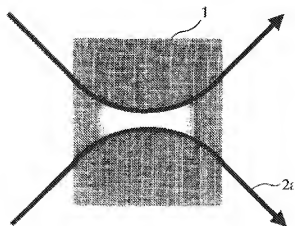
【図2】



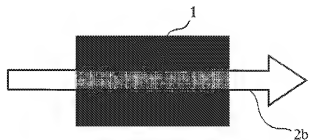
【図3】



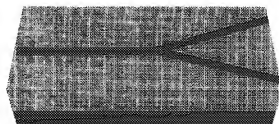
【図4】



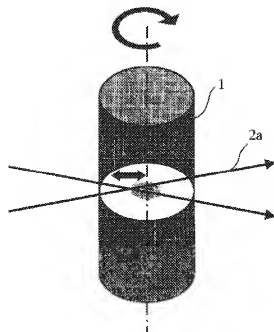
【図5】



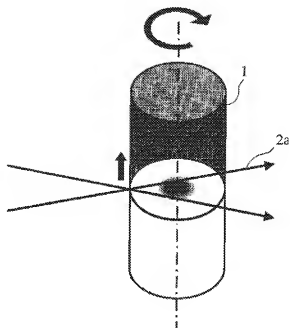
【図16】



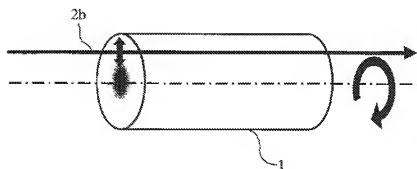
【図6】



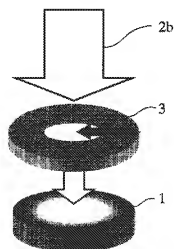
【図7】



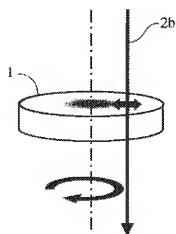
【図8】



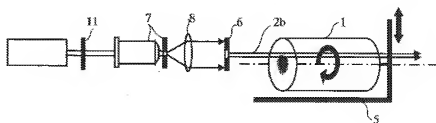
【図9】



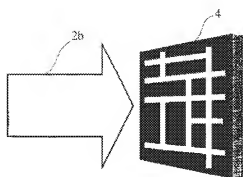
【図10】



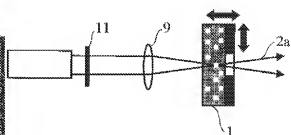
【図13】



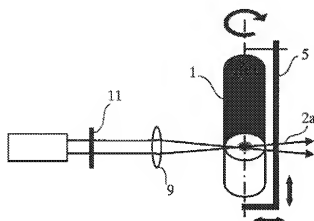
【図11】



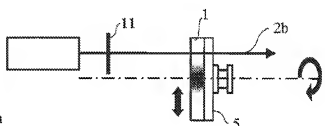
【図19】



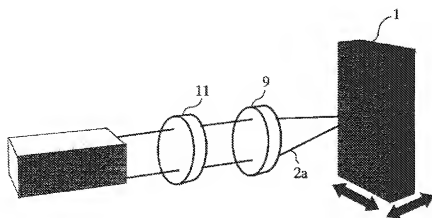
【図14】



【図18】



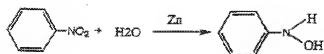
【図15】



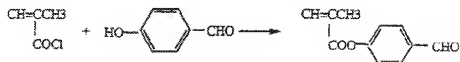


【図12】

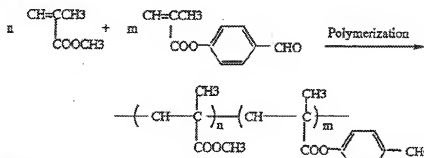
Step 1



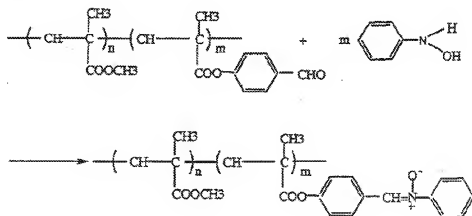
Step 2



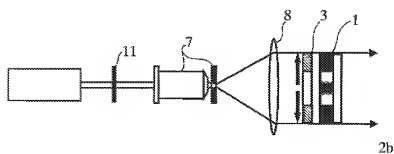
Step 3



Step 4

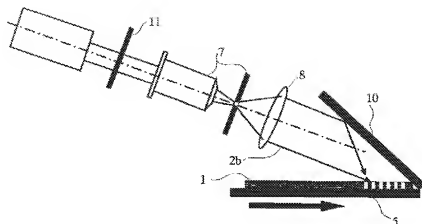


【図17】



2b

【図20】



## フロントページの続き

(72)発明者 梁 傳信

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217  
株式会社トリケミカル研究所内

(72)発明者 町田 英明

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217  
株式会社トリケミカル研究所内

(72)発明者 木曾 幸一

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217  
株式会社トリケミカル研究所内

(72)発明者 加田 武史

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217  
株式会社トリケミカル研究所内

(72)発明者 宮田 清蔵

東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

(72)発明者 小原 淳史

東京都杉並区和泉4-33-12-102

Fターム(参考) 2H047 AA04 AA08 BB00 BB03 BB12  
EE01 EE02 EE11 EE15 EE17  
EE21 EE24 EE30 GG04 GG05  
2H050 AA11 AA20 AB05Z AB43Z  
AC06